

難燃性マグネシウム合金リサイクル材の各種溶解・鋳造条件下における 不純物元素及び耐食性 -難燃性マグネシウム合金のリサイクルに関する研究

園田正樹・高橋芳朗・清水慎吾
機械・金属担当

Impurity Elements and Corrosion-Resistance of Recycled Non-combustible Magnesium Alloy in Several Casting Conditions Research of Non-combustible Magnesium Alloy Recycling -

Masaki SONODA・Yoshiro TAKAHASHI・Shingo SHIMIZU
Mechanical and Metallurgical Engineering Group

要 旨

難燃性マグネシウム合金の燃えにくく取り扱いやすいという特徴を活かし、近年新たな分野へのマグネシウム事業展開が期待されている。しかし、製造コストを低減し、事業展開を円滑に進める上で必要となるリサイクルに関し、本合金に関する知見はほとんど見られない。そこで我々は、平成22年度より難燃性マグネシウム合金鋳造材の基盤技術強化策の一つとして本研究に取り組んでいる。本年度は、戻り材を再溶解・鋳造して再生される難燃性マグネシウム合金リサイクル材の耐食性を保つため、不純物元素の鉄、けい素の濃度を低減させる溶解・鋳造技術について調査した。その結果、溶湯保持温度を下げることで溶解するつばからの鉄混入が抑えられること、新材混合により鉄、けい素を低減させられることがわかり、リサイクル材の耐食性が改善されることがわかった。

1. はじめに

マグネシウム合金(以下「Mg合金」とする。)は、実用構造金属材料の中で最も軽く(アルミニウムの約2/3、鉄の約1/4の重さ)、比強度、制振性、耐くぼみ性、切削性、電磁波遮蔽性、リサイクル性等に優れていることから、携帯電話やパソコン等の電子機器の筐体材料として利用され、鉄道車両、自動車、ロボット等の輸送機器や産業機器の構造材料としても注目されている。しかし、Mg合金は耐食性、常温塑性加工性等に劣り、燃えやすいという欠点が課題となっている。

一方、難燃性Mg合金とは、旧工業技術院九州工業技術研究所(現独立行政法人産業技術総合研究所九州センター)で開発された合金で、汎用Mg合金にカルシウムを1~2mass%以上添加して発火温度を300~400K上昇させた合金である¹⁾。溶解時の防燃用遮蔽ガスとして地球温暖化ガスである六フッ化硫黄を使用せず、大気中で溶解を可能とすることから、環境に優しいMg合金として注目されている。また、燃えにくいという特徴を活かし、社団法人日本鉄道車両機械技術協会の車両材料燃焼試験において、「不燃材」の認定も受けていることから、鉄道車両用部材への適用も検討されている²⁾。

我々はこのような特徴を活かし、これまで九州地域の

学・研究機関や西日本地域の民間企業と連携して、難燃性Mg合金の低コスト溶解・鋳造技術の研究開発を進め、鋳造CAEの適用や溶解・鋳造工程における溶湯清浄化技術のノウハウ及び鋳造部材の性質等を把握した。^{3)~7)}

しかし、難燃性Mg合金鋳造材の製造コストを低減し、事業展開を円滑に進める上で必要となるリサイクルに関し、本合金に関する知見はほとんど見られない。

そこで我々は、平成22年度より地場企業における事業展開支援を目的とし、難燃性Mg合金鋳造材の基盤技術強化策の一つとして本研究に取り組んでいる。

昨年度は、戻り材を再溶解・鋳造して再生される難燃性Mg合金リサイクル材の材料特性を把握するため、溶解・鋳造を繰り返すことによる同合金の化学成分や不純物元素の濃度変化について調査した。その結果、溶解・鋳造を繰り返しても難燃性Mg合金リサイクル材の化学成分に大きな変化は見られなかったが、砂型鋳造において、溶解するつばや鋳型との反応により鉄、けい素が不純物として混入することが分かった⁸⁾。鉄、けい素はMg合金の耐食性を低下させる不純物元素であり⁹⁾、良好な耐食性を得るには溶解・鋳造方法の改良が求められる。

そこで本年度は、溶解・鋳造条件の違いによる難燃性Mg合金の鉄混入量の変化や、新材混合による難燃性Mg

合金の鉄、けい素の濃度変化、またそれらに伴う耐食性の変化について調査した。

2. 実験方法

2.1 試料作製

本研究の供試材として用いた難燃性 Mg 合金 (AZX912) の化学成分を Table 1 に示す。本供試材を約 2kg 秤量し、ステンレス製のつぼに入れて高周波誘導溶解炉を用いて大気中で溶解し、内径 40mm × 高さ 50mm の銅製鋳型に注湯して試料を得た。

この試料を高さ方向に半分の位置で切断し、下半分は不純物元素の濃度分析、上半分は耐食性を評価する浸せき試験に用いた。

Table 1 難燃性 Mg 合金 (AZX912) の化学成分

化学成分 (mass%)				
Al	Zn	Mn	Ca	Mg
9.2	0.85	0.27	1.9	残部

2.2 不純物元素の濃度分析

不純物元素の濃度分析は、前述の試料下半分の切断面中心部から切屑を採取して、鉄濃度は ICP 発光分光分析法により、けい素濃度はモリブドけい酸吸光光度法により行った。

2.3 浸せき試験

浸せき試験片は、前述の試料上半分の切断面を #1200 相当のダイヤモンドラッピングフィルムで研磨した後、厚さ 5mm の円板となるよう切断し、円板中心が 20mm × 20mm の試験面の中心となるよう他の部分を保護テープで被覆して作製した。浸せき試験は、温度 35℃ 湿度 50% の恒温恒湿槽内にて、5% 塩水中に試験片を 72 時間浸せきすることにより行った。試験後の評価については腐食速度、外観観察により行った。腐食速度は(1)式から算出した¹⁰⁾。

$$R = 8.76 \times 10^4 W / (TAD) \dots (1)$$

ただし、R: 腐食速度 (mm/y), W: (腐食試験前の試験片質量 - 腐食試験後の試験片質量) (g), T: 試験時間 (h), A: 試験面面積 (cm²), D: 試験片の密度 (g/cm³) とする。

2.4 各種条件下における不純物元素及び耐食性の变化

熔融状態における難燃性 Mg 合金とステンレス製のつぼとの界面反応により鉄が混入すると考えられることから⁸⁾、溶湯保持温度や保持時間の違いにより鉄混入量及び耐食性に变化が起こると考えられる。

そこで、溶融してから溶湯保持温度に到達し、一定の保

持時間を経て注湯に至るまでの難燃性 Mg 合金の鉄の濃度分析と浸せき試験を行い、溶解・鋳造条件の違いによる鉄混入量及び耐食性の变化を調べた。Table 1 の供試材を溶解し、Fig.1 に示す ~ の溶融直後、各溶湯保持温度への到達、温度保持の各時点の溶湯を銅製鋳型に注湯して前述の試料を得て、鉄濃度を分析した。ただし、溶湯と溶解するつぼとの接触面積を考慮し、鉄混入量は(2)式から算出した。

$$C = aw10^{-6} / (r^2 + (2/r)w10^3 D^{-1} (r^{-1} r^{-2})) \dots (2)$$

ただし、C: 単位接触面積当たりの鉄混入量 (g/mm²), a: (各溶解・鋳造条件の試料の鉄濃度 - 溶融直後の試料の鉄濃度) (ppm), w: 溶解重量 (g), r: 溶解するつぼ内径 (mm), D: 試料の密度 (g/cm³) とする。

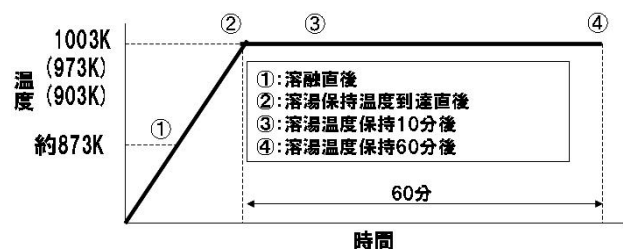


Fig.1 溶解・鋳造条件と溶湯採取時点

また、鋳造業においては、品質を保つために戻り材に新材を混合しリサイクル材として使用するのが一般的である。

そこで、不純物元素である鉄、けい素の濃度が高い戻り材に、Table 1 に示す新材を各比率で混合させたりサイクル材を作製し、鉄、けい素の濃度分析と浸せき試験を行い、新材混合による不純物元素濃度及び耐食性の变化を調べた。Table 2 に示す新材及び戻り材を Table 3 に示す比率で混合させて溶解し、903K で 10 分間保持した後、銅製鋳型に注湯して前述の試料を得た。

Table 2 新材及び戻り材の鉄とけい素濃度

	Fe (ppm)	Si (ppm)
新材	8	255
戻り材	91	1440

Table 3 リサイクル材中の新材混合比

新材混合比				
0%	25%	50%	75%	100%

3. 実験結果及び考察

3.1 溶解・鋳造条件の違いによる鉄混入量及び耐食性の变化

難燃性 Mg 合金 (AZX912) の鉄混入量と溶湯保持温度、

保持時間との関係を Fig.2 に示す。本結果より、903K、953K、1003K それぞれの溶湯保持温度に達した時点での鉄混入量に大きな差は見られないが、953K と 1003K では保持時間の増加に伴い鉄混入量が増加し、その増加率は1003K の方が大きいことが確認された。一方、903K においては保持時間の増加に伴う鉄混入量の増加はみられなかった。

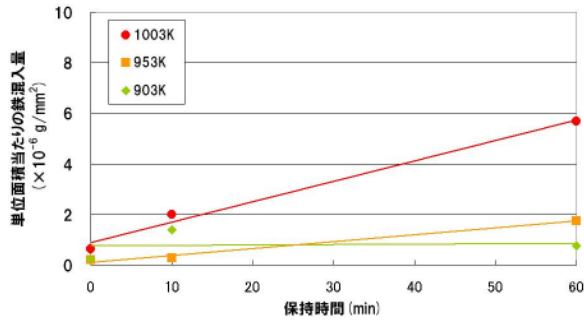


Fig.2 難燃性 Mg 合金(AZX912)の鉄混入量と溶湯保持温度、保持時間との関係

難燃性 Mg 合金(AZX912)の腐食速度と溶湯保持温度、保持時間との関係を Fig.3 に示す。本結果より、保持時間 0 分において 1003K の腐食速度は 953K のそれよりも低い値を示したが、保持時間の増加に伴い 903K、953K のそれよりも大幅な増加を示すことが確認された。

また、各溶湯保持温度における保持時間 0 分の浸せき試験片の腐食状態を Fig.4 に示す。本結果より、溶湯保持温度が高いほど腐食領域が広いことが確認された。

さらに、難燃性 Mg 合金(AZX912)の腐食領域と溶湯保持温度、保持時間との関係を Fig.5 に示す。ただし、腐食領域は、画像解析ソフトを用いて、各試験片の試験面積に占める面積率であらわした。本結果より、953K、1003K と比較して、903K の保持時間の増加に伴う腐食領域の増加は僅かであることが確認された。

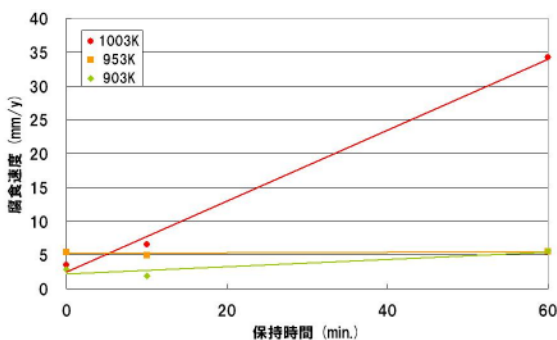


Fig.3 難燃性 Mg 合金(AZX912)の腐食速度と溶湯保持温度、保持時間との関係

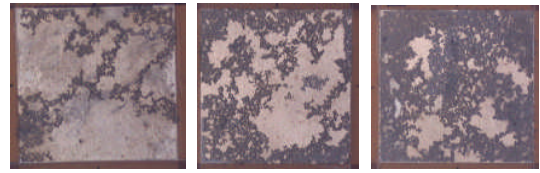


Fig.4 各溶湯保持温度における保持時間 0 分の浸せき試験片の腐食状態 ((左) 903K, (中) 953K, (右) 1003K)

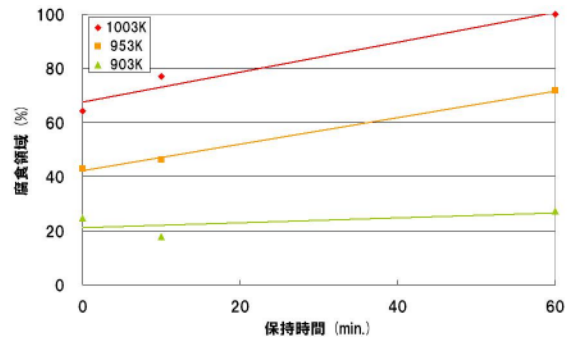


Fig.5 難燃性 Mg 合金(AZX912)の腐食領域と溶湯保持温度、保持時間との関係

これらの結果より、難燃性 Mg 合金の耐食性低下を防ぐには鉄混入量を抑える必要があり、その方法の一つが溶湯保持温度を 903K 程度の低い温度に保つことであることがわかった。しかし、溶湯保持温度 903K における難燃性 Mg 合金(AZX912)溶湯の流動性は 1003K のそれと比較すると著しく低下するため⁵⁾、溶湯保持温度を低く抑える方法では薄肉部品等の casting には適さないことが考えられる。したがって、溶解するつぼの材質変更等により、溶湯保持温度 1003K における鉄混入量の抑制方法を開発することが今後の課題である。

3.2 新材混合比による不純物元素及び耐食性の変化

戻り材に新材を混合したりサイクル材の鉄、けい素の濃度分析を行い、新材混合比の違いによる不純物元素の濃度変化を調べた。リサイクル材の鉄、けい素の濃度と新材混合比との関係を Fig.6 に示す。本結果より、けい素については新材混合比に応じた濃度低下が確認された。一方、鉄については新材混合比を上回る濃度低下が確認された。

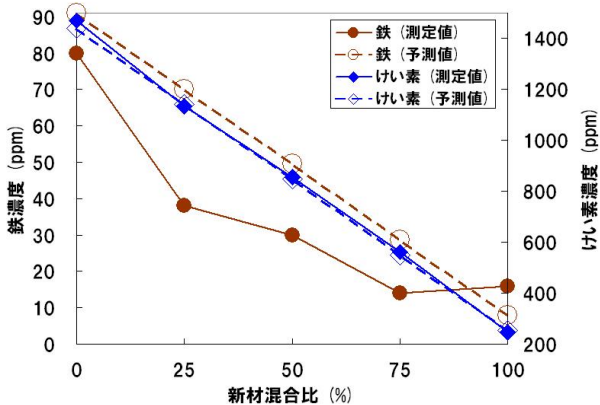


Fig.6 リサイクル材の鉄、けい素の濃度と新材混合比との関係

また、リサイクル材の浸せき試験片の腐食状態を Fig.7 に、リサイクル材の腐食領域と新材混合比との関係を Fig.8 に示す。本結果より、新材を 75%混合させたリサイクル材の大幅な腐食領域の減少が確認された。

さらに、リサイクル材の腐食速度と新材混合比との関係を Fig.9 に示す。本結果より、新材 25%の混合で大幅な腐食速度の低下と、それ以上の新材混合で緩やかな腐食速度の低下が確認された。

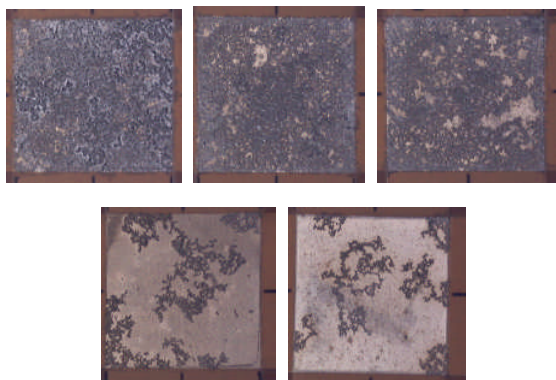


Fig.7 リサイクル材の浸せき試験片の腐食状態 (左上から新材混合比 0%, 25%, 50%, 75%, 100%)

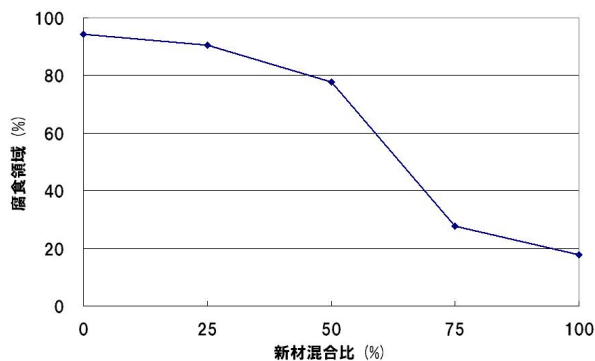


Fig.8 リサイクル材の腐食領域と新材混合比との関係

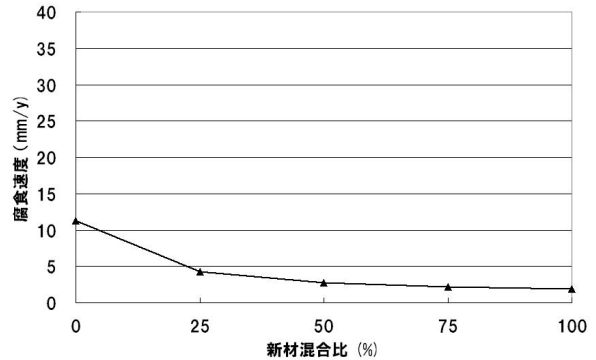


Fig.9 リサイクル材の腐食速度と新材混合比との関係

汎用 Mg 合金溶湯を約 923K で保持しておく、合金中の鉄は合金成分のマンガン及びアルミニウムと金属間化合物を生成し、つぼ底部に分離沈殿する。⁹⁾本研究において、新材混合比を上回る鉄の濃度低下が確認されたのは、質量による希釈に加えて、マンガン及びアルミニウムとの金属間化合物となって分離沈殿した可能性も考えられる。しかし、難燃性 Mg 合金にはカルシウムが添加されており、汎用 Mg 合金と同じ金属間化合物が沈殿するかは確認されていない。したがって、難燃性 Mg 合金溶湯を 903K で保持した際の金属間化合物としての沈殿の有無、その沈殿物の生成・分離によるリサイクル材の化学成分変化と機械的強度の変化を把握することが今後の課題である。

4. まとめ

ステンレス製のつぼを用いて難燃性 Mg 合金を溶解・铸造した際の溶解・铸造条件の違いによる合金の鉄混入量の変化や、新材混合による鉄、けい素の濃度変化、またそれらに伴う耐食性の変化について調査し、以下の結果が得られた。

- 1) 溶湯保持温度 903K では、保持時間の増加に伴う難燃性 Mg 合金 (AZX912) の鉄混入量の増加はみられない。
- 2) 溶湯保持温度 953K, 1003K では、保持時間の増加に伴って難燃性 Mg 合金 (AZX912) の鉄混入量は増加し、その増加率は 1003K の方が大きい。
- 3) 難燃性 Mg 合金 (AZX912) は、鉄混入量が増加すると腐食しやすくなる傾向がある。
- 4) 難燃性 Mg 合金 (AZX912) 中のけい素は新材混合比に応じて濃度を希釈できる。
- 5) 難燃性 Mg 合金 (AZX912) 中の鉄は、新材混合比を上回る濃度低下が期待できる。

追記

本研究で使用した高周波誘導溶解炉 (FTH-30-3M) と

金属顕微鏡(LV-100)は、財団法人JKAの補助金を受けて設置したものである。

参考文献

- (1) 上野英俊:マグネシウム合金の難燃化と応用技術, MATERIAL STAGE, Vol.4(No.8)(2004), P.41-P.47
- (2) 上田光二:難燃性マグネシウム合金押出製品, 近畿車輛技報 第11号(2004.11), P.38-P.41
- (3) 園田正樹, 吉松研一, 瀬戸一郎:コンピュータシミュレーション解析を利用した難燃性マグネシウム合金の砂型鑄造への適用に関する研究, 平成17年度大分県産業科学技術センター研究報告
- (4) 園田正樹, 高橋芳朗, 吉松研一, 瀬戸一郎:コンピュータシミュレーション解析を利用した難燃性マグネシウム合金の砂型鑄造への適用に関する研究, 平成18年度大分県産業科学技術センター研究報告
- (5) 園田正樹, 高橋芳朗, 重光和夫, 吉松研一:難燃性マグネシウム合金の流動性に及ぼす鑄込温度および塗型の影響, 平成19年度大分県産業科学技術センター研究報告
- (6) 園田正樹, 高橋芳朗, 宮原広郁:難燃性マグネシウム合金の凝固過程における金属組織変化, 平成20年度大分県産業科学技術センター研究報告
- (7) 園田正樹, 高橋芳朗, 宮原広郁:難燃性マグネシウム合金鑄造材の材料特性:平成21年度大分県産業科学技術センター研究報告
- (8) 園田正樹, 高橋芳朗, 清水慎吾:難燃性マグネシウム合金リサイクル材の材料特性:平成22年度大分県産業科学技術センター研究報告
- (9) 伊藤茂:マグネシウムの製錬/溶解・鑄造, 軽金属 59(7)(2009), P.371~P.381
- (10) マグネシウム及びマグネシウム合金のアルカリ性塩水腐食試験方法:日本工業規格, JIS H 0541(2003), P2